

**FILM ADHESIVE**

Patent Number: JP5331425  
Publication date: 1993-12-14  
Inventor(s): YOSHIDA TATSUHIRO; others: 02  
Applicant(s):: SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5331425  
Application Number: JP19920144187 19920604  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09J7/00 ; C09J179/08  
EC Classification:  
Equivalents: JP2887359B2

**Abstract**

**PURPOSE:**To provide the film adhesive containing a polyimide resin having a specific structure as a main component, excellent in low water absorption, heat resistance and adhesive force to silicon substrates and metals, capable of adhering at a low temperature in a short time, and suitable as a semiconductor-mounting material.

**CONSTITUTION:**The film adhesive comprises a resin which is produced by reacting (A) 4,4'-oxydiphthalic dianhydride of formula I and (B) one kind or more of tetracarboxylic acid dianhydride compounds selected from 3,3',4,4'-diphenyltetracarboxylic dianhydride of formula II and 3,3',4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid dianhydride as acid components with (C) one kind or more of diamines of formula IV (X is H, F; n=0, 1), (D) 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene of formula V, and (E) alpha,omega-bis(3-aminopropyl)polydimethylsiloxane of formula VI as amine components in molar ratios of  $A/(A+B) \geq 0.6$ ,  $0.05 \leq E/(C+D+E) \leq 0.5$  and  $0.1 \leq D/(C+D+E) \leq 0.9$  and subsequently subjecting the reaction product to an imide ring-closing reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-331425

(43) 公開日 平成5年(1993)12月14日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	F I
C09J 7/00	JHK 6770-4J	
179/08	JGE 9285-4J	
// C08G 73/10	NTF 9285-4J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-144187	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)6月4日	(72) 発明者	吉田 達弘 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	奥川 良隆 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 敏夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内

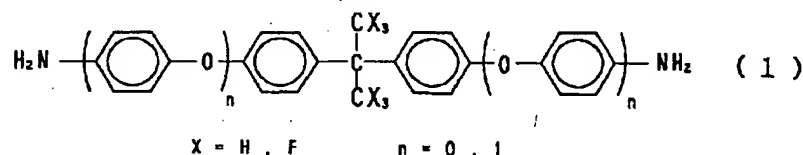
(54) 【発明の名称】 フィルム接着剤

(57) 【要約】

【構成】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物 a モルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれた1種類または2種類のテトラカルボン酸二無水物 b モルとを酸成分とし、一般式 (1) で表される1種類または2種類以上のジアミン c モルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン d モルと、 $\alpha$ ,  $\omega$ -

ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン e モルとをアミン成分とし、a、b、c、d、e のモル比が、 $a/(a+b) \geq 0.6$ 、 $0.05 \leq e/(c+d+e) \leq 0.5$ 、かつ  $0.1 \leq d/(c+d+e) \leq 0.9$  の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤。

【化 1】

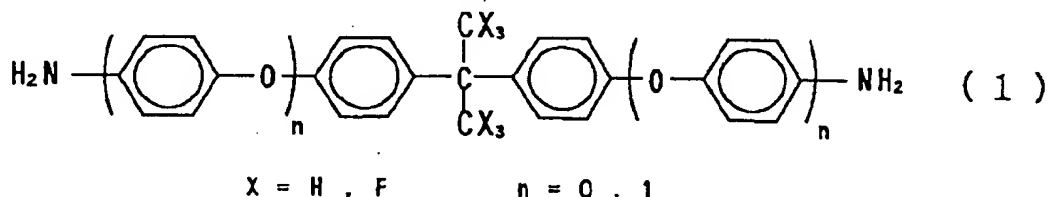


【効果】 低吸水性と耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を得ることができ、不純物レベルが低く、加熱時に発生するガス成分が極めて低い

ため、マイクロエレクトロニクス材料、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 4,4'-オキシジフタル酸二無水物 a モルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれた 1 種類または 2 種類のテトラカルボン酸二無水物 b モルとを酸成分とし、一般式 (1) で表される 1 種類または 2 種類以上のジアミン c モルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン d モルと、 $\alpha$ ,



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低吸水性と耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れ、低温短時間で接着可能なフィルム接着剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、半導体チップが高機能大容量化によって大型化する一方、パッケージの大きさはプリント回路設計上の制約、電子機器小型化の要求などから従来と変わらない、あるいはむしろ小さな外形を要求されている。この傾向に対応して半導体チップの高密度化と高密度実装に対応した新しい実装方式が幾つか提案されている。一つはメモリー素子に提案されているダイ・パッドのないリードフレームの上にチップを載せる COL (チップ・オン・リード) 構造とその発展形であるチップの上にリードを載せる LOC (リード・オン・チップ) 構造である。一方論理素子には電源、グランドを別フレームにし、さらに放熱のための金属プレートが多層化した多層リードフレーム構造がある。これらによるとチップ内配線やワイヤー・ボンディングの合理化、配線短縮による信号高速化、消費電力の増大に伴って発生する熱の放散等と素子サイズの小型化を図ることができる。

【0003】 この新しい実装形態では半導体チップとリードフレーム、リードフレームとプレート、リードフレーム同士など同種異種材質の接着界面が存在し、その接着信頼性が素子の信頼性に非常に大きな影響を与える。素子組立作業時の工程温度に耐える信頼性は勿論のこと、吸湿時、湿熱時などの接着信頼性である。さらに接着作業性も重要な項目である。

【0004】 従来、これらの接着にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されていた。エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴム・フェノール樹脂系の熱硬化性樹脂が接着剤として使用されている

$\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン e モルとをアミン成分とし、a、b、c、d、e のモル比が  $a/(a+b) \geq 0.6$ 、 $0.05 \leq e/(c+d+e) \leq 0.5$ 、かつ  $0.1 \leq d/(c+d+e) \leq 0.9$  の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤。

## 【化 1】

が、イオン性不純物が多い、加熱硬化に高温長時間を必要とし生産性が悪い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生しリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たしているとは言いがたく、満足できる材料が見当たらない。

20 【0005】 一方、耐熱性の熱圧着可能なフィルム接着剤についてはいくつか知られており、例えば、特開平1-282283号公報には、ポリアミドイミド系やポリアミド系のホットメルト接着剤、特開昭58-157190号公報には、ポリイミド系接着剤によるフレキシブル印刷回路基板の製造法、特開昭62-235382号、特開昭62-235383号及び特開平2-15663号公報には、熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤に関する記述がなされている。ところが、ポリアミド系やポリアミドイミド系樹脂は、アミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し、信頼性を必要とするエレクトロニクス用途としての接着剤に用いるには限界があった。また熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤は、熱圧着条件が、275℃、50kgf/cm<sup>2</sup>、30分間であったり、半硬化状態のものを高温で長時間硬化させたりすることが必要で、また硬化時に縮合水が発生するなど、熱や圧力、水の影響などに鋭敏な電子部品や、量産性を必要とされる用途のフィルム接着剤としては充分なものとはいえなかった。このような理由で、新しい実装形態に適した接着剤の開発が求められている。

## 【0006】

40 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、低温短時間で接着可能な低吸水性と耐熱性に優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂が上記課題を解決することを見出し、本発明に到達したものである。

## 【0007】

50 【課題を解決するための手段】 本発明は、4,4'-オキシジフタル酸二無水物 a モルと、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなる群より選ばれた 1 種類

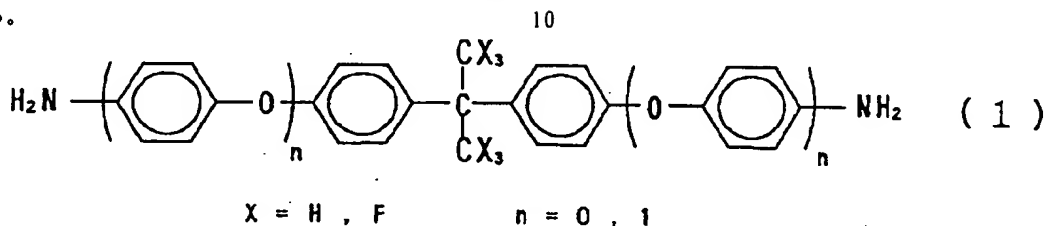
または2種類のテトラカルボン酸二無水物bモルとを酸成分とし、一般式(1)で表される1種類または2種類以上のジアミンcモルと、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンdモルと、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンeモルとをアミン成分とし、a、b、c、d、eのモル比が  $a / (a + b) \geq 0.6$ 、 $0.05 \leq e / (c + d + e) \leq 0.5$ 、かつ  $0.1 \leq d / (c + d + e) \leq 0.9$  の割合で両成分を反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂からなるフィルム接着剤である。

【0008】本発明のポリイミド樹脂を得るのに用いられる4,4'-オキシジフタル酸二無水物は式(2)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は式

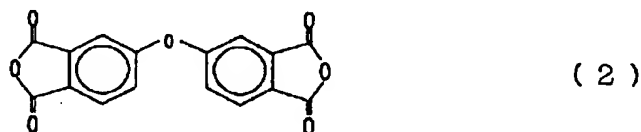
(3)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物は式(4)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンは式(5)、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンは式(6)で表わされるものである。

【0009】

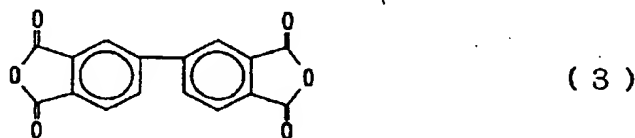
【化1】



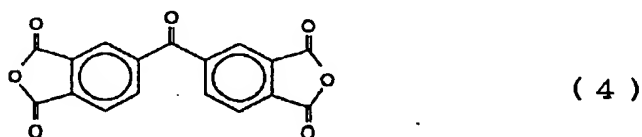
【化2】



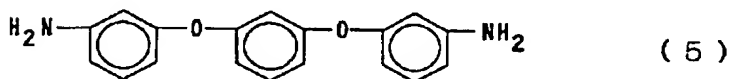
【化3】



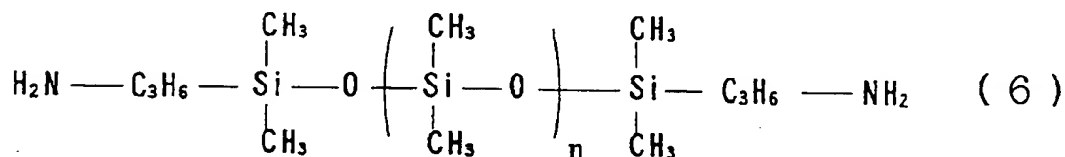
【化4】



【化5】



【化6】



【0010】酸成分の主要な構成成分である4,4'-オキシジフタル酸二無水物のモル比は、得られるポリイミド樹脂の溶解性に極めて重要で、上記の範囲内にないと低沸点溶剤に溶解するという本発明の特徴が失われる。

【0011】一般式(1)で表されるジアミンは、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BA

PP)、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAPPF)、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン(BAPF)、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(BAPS)、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(BAPSM)などである。

【0012】式(6)で表される $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンは、 $n=0\sim 10$ が好ましく、特に $n$ の値が4~10の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。また $n=0$ と上記 $n=4\sim 10$ のものをブレンドして用いることは特に接着性の点より好ましい。

【0013】各成分のモル比は上記範囲内にあることが重要で、 $\alpha, \omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンが全アミン成分の5モル%以下では低吸湿性の特徴が現れず、50モル%を越えるとガラス転移温度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンのモル比に関しても同様で、上記の範囲を越えると溶解性や耐熱性に問題が生じる。

【0014】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミク酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。したがって、接着剤として実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。

【0015】本発明では、酸成分とアミン成分の当量比 $r$ が

$$0.900 \leq r \leq 1.06 \quad \text{より好ましくは、} 0.975 \leq r \leq 1.06$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、 $r = [\text{全酸成分の当量数}] / [\text{全アミン成分の当量数}]$ である。 $r$ が0.900未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.06を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【0016】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、 $N, N$ -ジメチルホルムアミド(DMF)、 $N, N$ -ジメチルアセトアミド(DMAC)、 $N$ -メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグライム、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサンなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミク酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0017】このようにして得たポリアミク酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 $\beta$ -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0018】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと接着時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望まれる。

【0019】本発明では得られたポリイミド溶液はそのまま用いても良いが、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製することが好ましい。精製、濾過、乾燥したポリイミド樹脂は再び有機溶剤に溶解してワニスとする。この時使用する溶剤は反応溶媒と同じでも良いが、塗布乾燥工程の作業性を考え、沸点の低い、好ましくは沸点が200℃以下の溶剤を選択することが好ましい。200℃以下の溶剤として、本発明ではケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを、エーテル系溶剤として1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。アミド系溶剤の $N, N$ -ジメチルホルムアミド、 $N, N$ -ジメチルアセトアミドは沸点200℃以下で本発明のポリイミド樹脂を良く溶解するが、ポリイミドとの相互作用が強く、乾燥には250℃以上の高温を必要とし、また吸湿性が高いためワニス塗布時にフィルムが白化するのでその使用は好ましくない。

【0020】ポリイミド樹脂ワニスには、表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0021】本発明において、ポリイミド樹脂をフィルム接着剤とするには、通常はポリイミド樹脂溶液(ワニス)を流延あるいは塗布して得られ、例えば、ロールや金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離してフィルム接着剤として用いる。耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面又は両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができ

る。

【0022】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取扱い易いこと、本発明の接着樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特に、ガラス転移温度が350℃以上のポリイミド樹脂は、フィルム接着剤としての性能と接着層であるポリイミド樹脂ワニスを塗布乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。接着ワニスの基材フィルムへの塗布乾燥は、熱風乾燥炉とフローコーターやロールコーターを組み合わせた装置などを用いることができる。ポリイミド樹脂ワニスを塗工後、熱風乾燥炉に導きポリイミド樹脂ワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。

【0023】本発明のフィルム接着剤の使用法は特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0024】

【作用】本発明のフィルム接着剤は、低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主たる構成成分とすることを特徴とする。接着剤のポリイミド樹脂は、再沈精製することによって極めて低いイオン性不純物レベルを達成できると共に、低沸点の溶剤を使用しイミド化されていることを合わせて加熱時の発生ガスをほぼ完全に無くすることができる。また、低吸水性と耐熱性に優れ、化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると極めて短時間に接着可能である。テープ状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

（実施例1）乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP750gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)73.0847g(0.250モル)と $\alpha$ , $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS)37.8163g(平均分子量840.36, 0.045モル)、 $\alpha$ , $\omega$ -ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジメチルシロキサン(APPS, n=0)1.4971g(0.006モル、式(6)においてn=0)を投入し、系を60℃に加熱し均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)93.4404g(0.301モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、そ

の後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0026】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着し、系にトルエン187gを添加した。油浴に代えて系を175℃に加熱し、発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥し溶剤を除き、186.28g(収率90.5%)の固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 $\mu$ mの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 $\mu$ mの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。この時の酸、アミンのモル比はそれぞれ $a/(a+b)=1$ 、 $d/(c+d+e)=0.83$ 、 $e/(c+d+e)=0.17$ である。

【0027】このようにして得たポリイミド樹脂をシクロヘキサノン/トルエン(90/10w/w%)に溶解し、固形分25%のポリイミド樹脂ワニスを調製した。このワニスをリバースロールコーターでポリイミドフィルム(商品名ユービレックスSGA、厚み50 $\mu$ m、宇部興産(株)製)の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30 $\mu$ mのフィルム接着剤を得た。乾燥温度は最高185℃で乾燥時間6分であった。このフィルム接着剤を35 $\mu$ m銅箔に熱プレスして試験片を作製した。銅箔の処理面に250℃2秒間熱圧着し、圧を開放後250℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4kgf/cm<sup>2</sup>であった。この試験片の180度ピール強度は3.43kgf/cmであり、優れた接着力を示した。破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0028】（実施例2）実施例1のワニスを二軸延伸ポリエステルフィルム(商品名ダイヤホイル、厚さ50 $\mu$ m、三菱レーヨン(株)製)に塗布し、乾燥温度は最高185℃で乾燥時間6分であった。乾燥後ポリエステルフィルムから剥離し、32 $\mu$ m厚みの支持体なしの単層フィルムを得た。剥離は容易で特に支障はなかった。実施例1と同様に銅箔光沢面に接着した結果を第1表に示す。

【0029】（実施例3～5）実施例1と同様にして、第1表に示した処方で反応させて可溶性ポリイミド樹脂を得た。これらのポリイミド樹脂を用いて得られたフィルム接着剤の評価結果を第1表に示す。いずれもフィルム接着剤として優れた性能を持つことが分かる。

【0030】

【表1】

第 1 表

項 目			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	
配 合	酸成分	ODPA	100	100	80	100	80	
		BTDA			20			
		BPDA					20	
	アミン成分	APB	83	83	60	15	45	
		BAPP				65	42	
		BAPPF			20			
		APPS (M=870)	15	15	20	20	10	
		APPS (n=0)	2	2			3	
酸／アミン当量比 r		1.00	1.00	1.00	1.00	0.99		
ワニス溶媒組成		シクロヘキサノン	シクロヘキサノン	シクロヘキサノン	シクロヘキサノン	シクロヘキサノン		
フィルム乾燥条件		最高温度 ℃	180	180	170	180	180	
		時間 min	6	6	6	6	6	
構成	基材		ユートレックス	なし	ユートレックス	なし	なし	
	厚み μm		50/30	32	20/50/20	25	25	
物性値		条件	単位					
吸水率		HH-168処理	%	0.59	0.19	0.56	0.23	0.30
発生ガス		GC-MS法	ppm	95	81	78	101	96
発生水分		カル・フィッシャー法	%	0.32	0.16	0.29	0.23	0.20
接着条件	温度	℃	250	250	250	250	250	
	時間	秒	2 / 30	2 / 30	2 / 30	2 / 30	2 / 30	
	圧力	kgf/cm <sup>2</sup>	4 / 0	4 / 0	4 / 0	4 / 0	4 / 0	
被着体			銅	銅	銅	銅	銅	
引き剥し強さ		180°ピール	kgf/cm	3.43	3.32	3.10	3.07	3.08

【0031】なお、第1表でODPAは4,4'-オキシジフタル酸二無水物を、BTDAは4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を、BPDAは3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を、APBは1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンを、BAPPFは2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパンを、APPSはα,ω-ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンをそれぞれ略記したものである。

【0032】また、配合の数値はそれぞれの成分中の配合当量比であり、吸水率は85℃85%RHの環境下で168時間放置(HH-500処理)後のフィルム全体の飽和吸水率を、発生ガス、発生水分は250℃で15分間加熱した時

に発生するガスをGC-MS法で、水分はカル・フィッシャー法でそれぞれ定量したフィルム全体の値を示す。

【0033】(比較例1) 実施例1と同条件で、4,4'-オキシジフタル酸二無水物と1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパンを  $a/(a+b)=1$ 、 $c/(c+d+e)=0.5$ 、 $d/(c+d+e)=0.5$  の量比で反応しポリイミド樹脂を得た。この樹脂をシクロヘキサノンに溶解しようとしたが、膨潤ゲル状態となり、完全に溶解することができなかった。また、DMF、DMACに対しても同様の状態となり樹脂ワニスを調製することができなかった。そこでNMPに溶解してワニスを調製し、

ポリイミド樹脂に塗工しフィルムとした。乾燥温度185℃では30分加熱しても熱重量分析で200～250℃で約4.3%の重量減少が認められた。これは残存溶媒のNMPが蒸発することによる。250℃30分の乾燥で熱重量減少が認められなくなったが、樹脂のガラス転移温度を大きく越えるため両面塗工フィルムを作ることは不可能であった。

【0034】（比較例2）実施例2と同様にポリエステルフィルムに塗工して支持体なしのフィルムを作成しようとしたが、200℃を越える温度では支持体のポリエス

第2表

項 目			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配 合	酸成分	ODPA	100	100		
		BTDA			30	
		BPDA			70	
		PMDA				100
	アミン成分	APB	50	30	30	65
		BAPP	50	70		
		4, 4' -DDE			50	
		APPS (M-870)			20	35
酸／アミン当量比 r		1.00	0.98	0.98	0.99	
ワニス溶媒組成		NMP	NMP	不溶	不溶	
フィルム乾燥条件						
最高温度 ℃		250	200			
時間 min		30	20			
構成	基材		エポキシ	なし		
	厚み μm		50/20	20		
物性値	条件	単位				
吸水率	HH-168処理	%	1.26	0.77		
発生ガス	GC-MS法	ppm	780	81		
発生水分	カル・フィッシャー法	%	0.49	0.16		
接着条件	温度	℃	250	250		
	時間	秒	2 / 30	2 / 30		
	圧力	kgf/cm <sup>2</sup>	4 / 0	4 / 0		
被着体			銅	銅		
引き剥し強さ	180° ヒール	kgf/cm	2.65	× 発泡		

【0037】なお、第2表においてPMDAは1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物を、4,4'-DDEは4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを略記したものであ

テルフィルムが収縮して不可能であり、200℃以下での乾燥温度では溶媒のNMPをとばすことができず、これもフィルムを作ることができなかった。

【0035】（比較例3～4）実施例1と同様に、第2表に示した処方で反応させて得られたポリイミド樹脂を用いてフィルム接着剤としたものの評価結果を第2表に示す。

【0036】

【表2】

る。以上の実施例から本発明により、耐熱性と低吸湿性に優れたフィルム接着剤が得られることが示される。

【0038】



【発明の効果】本発明によれば、低吸水性と耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。特に、不純物レベルが低く、

加熱時に発生するガス成分が極めて低いため、マイクロエレクトロニクス材料、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。